



# PATENTSCHRIFT

## 1 199 103

Int. Cl.:

B 23 k

Deutsche Kl.: 49 h - 26/01

Nummer: 1 199 103

Aktenzeichen: A 42456 VI a/49 h

Anmeldetag: 28. Februar 1963

Auslegungstag: 19. August 1965

Ausgabetag: 17. März 1966

Patentschrift stimmt mit der Auslegeschrift überein

## 1

Die Erfindung betrifft die Verwendung einer Wismut-Tellur-Legierung als Lot und ein Verfahren zum Herstellen einer Lötverbindung zwischen einem wismuthaltigen, thermoelektrischen Halbleitermaterial und einem metallischen Leiterstück.

Zur Herstellung thermoelektrischer Kühlgeräte finden bekanntlich thermoelektrische Werkstoffe auf der Basis der halbleitenden Verbindung  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  Verwendung, in welcher Wismut und Tellur teilweise durch Selen und Antimon ersetzt sein können. Zum Anbringen der Stromzuführung zu den aus solchen Verbindungen bestehenden Thermoschenkeln sowie zum Anbringen wärmeaustauschender Körper ist es notwendig, die Thermoschenkel mit Leiterstücken oder Platten zu verbinden. An die Verbindungsstellen sind hierbei die Anforderungen gestellt, daß sie einen möglichst geringen elektrischen und thermischen Kontaktwiderstand aufweisen und daß die thermoelektrischen Eigenschaften der Thermoschenkel durch die Verbindungsstellen in keiner Weise nachteilig beeinflusst werden. Weitere Anforderungen sind günstige mechanische Eigenschaften im vorgesehenen Temperaturbereich von etwa  $-100$  bis  $+250^\circ\text{C}$ .

Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, die Kontaktierung von wismuthaltigen Thermoschenkeln durch Verlöten vorzunehmen. Die Auswahl eines geeigneten Lotes ist nach verschiedenen Gesichtspunkten zu treffen. Einmal muß das flüssige Lot sowohl den thermoelektrischen Werkstoff als auch die mit ihm zu verbindenden Leiterstücke od. dgl. gut benetzen. Des weiteren darf das erstarrte Lot nicht zu spröde sein und darf auch nicht die thermoelektrischen Eigenschaften des Werkstoffes verändern. Bezüglich der letzteren Anforderung ist es besonders schädlich, wenn durch das Lot Material der angelöteten, meist aus Kupfer bestehenden Leiterstücke in den thermoelektrischen Werkstoff hineingebracht wird.

Bekannte Lote zum Herstellen einer Verbindung zwischen einem wismuthaltigen, thermoelektrischen Halbleiter und einem metallischen Leiterstück sind beispielsweise reines Zinn und Weichlote in der Zusammensetzung Zinn-Blei. Ferner ist ein Lot aus Indium und Zinn in eutektischer Zusammensetzung mit 51 Gewichtsprozent Indium und 49 Gewichtsprozent Zinn bekannt, dessen Schmelzpunkt bei  $117^\circ\text{C}$  liegt.

Andere Lote sind auf der Basis von Gold bzw. Silber und Antimon zusammengesetzt und weisen z. B. einen wechselnden Goldgehalt von 30 bis 70% auf.

Zur Verhinderung einer Beeinflussung der thermo-

Verwendung einer Wismut-Tellur-Legierung als Lot und Verfahren zum Herstellen einer Lötverbindung

Patentiert für:

Aktiengesellschaft Brown, Boveri & Cie.,  
Baden (Schweiz)

Vertreter:

Dr.-Ing. E. Sommerfeld, Patentanwalt,  
München 23, Dunantstr. 6

Als Erfinder benannt:

Dr. Gerhard Gramberg, Baden;  
Dr. Heinz-Günther Plust,  
Spreitenbach (Schweiz)

Beanspruchte Priorität:

Schweiz vom 31. Januar 1963 (1201)

## 2

elektrischen Eigenschaften der wismuthaltigen Thermoschenkel durch das Lot sind ferner Legierungen bekannt, deren hauptsächlichste Komponente Wismut ist, so beispielsweise Wismut mit 2 bis 18% Gold oder Silber, die eutektische Legierung Wismut-Zinn mit 57% Wismut, welche einen Schmelzpunkt von  $139^\circ\text{C}$  hat, die Legierung Wismut-Zinn mit 80% Wismut und einem Schmelzpunkt von  $210^\circ\text{C}$  oder die Legierung Wismut-Zinn mit 98,8 bis 99,2% Wismut und einem Schmelzpunkt von  $270^\circ\text{C}$ .

Die Verwendung dieser bekannten Lote ist von verschiedenen Nachteilen begleitet. Beispielsweise sind Lote auf Goldbasis wegen des hohen Goldgehaltes teuer. Andere der genannten Lote haben einen verhältnismäßig tiefen Schmelzpunkt, so daß bei starker elektrischer und/oder thermischer Beanspruchung die Gefahr des Aufschmelzens der Lötstelle besteht. Höhererschmelzende bekannte Lote weisen keine eutektische Zusammensetzung auf, so daß beim Abkühlen des flüssigen Lotes keine gleichmäßige Ausscheidung vor sich geht und die erstarrte Lotschicht inhomogen wird. Zudem findet bei Loten, die keine eutektische Zusammensetzung aufweisen, wie beispielsweise den Wismut-Zinn-Legierungen mit 80% oder 99% Wismut, eine Ausscheidung intermetallischer Phasen statt, die eine starke und unerwünschte Versprödung der Lötverbindung zur Folge haben. Schließlich ist

in den bekannten Lötungen teilweise das meist als Werkstoff für die anzulötenden Leiterstücke verwendete Kupfer löslich, so daß Kupfer in das Halbleitermaterial der Thermoschenkel eindringen und seine thermoelektrischen Eigenschaften ungünstig beeinflussen kann. Aus diesem Grunde muß man die zu verlötende Fläche des Thermoschenkels beispielsweise durch Aufdampfen oder Abscheiden von Nickel vor dem Eindringen von Kupfer schützen.

Bezüglich des Eindringens von Kupfer ist die bereits erwähnte Wismut-Zinn-Legierung mit 98,8 bis 99,2% Wismut besonders ungünstig, weil Wismut mit Kupfer ein bei 271° C schmelzendes Eutektikum bildet, die Schmelztemperatur des erwähnten Lotes aber bei 270° C liegt, so daß die Bildung des Eutektikums Wismut—Kupfer unvermeidlich ist.

Die Erfindung vermeidet diese Nachteile und weist darüberhinaus besondere Vorteile auf. Erfindungsgemäß wird zur Herstellung einer Lötverbindung zwischen einem wismuthaltigen, thermoelektrischen Halbleiter und einem metallischen Leiterstück die binäre Wismut-Tellur-Legierung in eutektischer Zusammensetzung (1,5% Tellur) verwendet.

Die Wismut-Tellur-Legierung in eutektischer Zusammensetzung weist 98,5 Gewichtsprozent Wismut und 1,5 Gewichtsprozent Tellur auf. Der Schmelzpunkt der Legierung liegt bei 266° C. Umfangreiche Versuche haben gezeigt, daß die Benetzung von wismuthaltigem Halbleitermaterial wie  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  durch die Legierung sehr gut ist. Die Legierung ist auch genügend duktil. Ferner bleibt der Kontaktwiderstand der Lötverbindung unterhalb  $10^{-5}$  Ohm/cm<sup>2</sup>. Da die Legierung in eutektischer Zusammensetzung vorliegt, rekristallisiert sie in homogener Weise. Der Schmelzpunkt der Legierung liegt trotzdem verhältnismäßig hoch. Dies hat beim Bau thermoelektrischer Geräte den Vorteil, daß für nachfolgende andere Lötprozesse, wie das Anlöten von Zuleitungen, Kühlern od. dgl. ein tieferschmelzendes Lot verwendet werden kann. Dadurch wird vermieden, daß die Lötstellen der thermoelektrischen Halbleiter mit den Leiterstücken bei den nachfolgenden Lötprozessen wieder aufschmelzen.

Ein besonderer Vorteil der als Lot verwendeten Wismut-Tellur-Legierung in eutektischer Zusammensetzung ist darin zu sehen, daß Wismut mit Kupfer ein bei 271° C schmelzendes Eutektikum bildet, und daß die beiden Metalle Wismut und Kupfer unterhalb 270° C nicht mischbar sind und auch keine feste

Lösung bilden. Der Schmelzpunkt des Lotes aus Wismut—Tellur in eutektischer Zusammensetzung liegt demnach unterhalb des Schmelzpunktes des Eutektikums Wismut—Kupfer. Es kann deshalb beim Aufbringen des flüssigen Lotes ein sehr guter Kupferkontakt erreicht werden und anschließend beim Verlöten mit dem Halbleiter ein Eindringen von Kupfer in das Halbleitermaterial mit Sicherheit vermieden werden.

Ein weiterer Vorteil liegt darin, daß eine gegebenenfalls auftretende Ausscheidung einer intermetallischen Phase sich auf die Lötverbindung keinesfalls nachteilig auswirken kann, da diese Phase aus  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  besteht und das zu verlötende Halbleitermaterial ebenfalls auf der Basis von  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  aufgebaut ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens wird auf die zu verbindenden Flächen des Halbleiters wie  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  und des aus Kupfer bestehenden Leiterstücks bei einer oberhalb 271° C liegenden Temperatur einzeln eine Lotschicht aufgebracht. Dies geschieht beispielsweise mit einem Ultraschall-Lötkolben oder durch Eintauchen in das flüssige Lot. Anschließend werden die Flächen bei einer zwischen 266 und 270° C liegenden Temperatur zusammengelötet. Ein geeignetes Mittel zur Erwärmung ist hier eine Heizplatte, mit welcher die Löttemperatur ausreichend geregelt werden kann.

#### Patentansprüche:

1. Verwendung der binären Wismut-Tellur-Legierung in eutektischer Zusammensetzung (1,5% Tellur) als Lot zur Herstellung einer Lötverbindung zwischen einem wismuthaltigen, thermoelektrischen Halbleiter und einem metallischen Leiterstück.

2. Verfahren zur Herstellung der Lötverbindung nach Anspruch 1 unter Verwendung des Lotes nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß auf mindestens eine der zu verbindenden Flächen des Halbleiters und des aus Kupfer bestehenden Leiterstücks bei einer oberhalb 271° C liegenden Temperatur eine Lotschicht aufgebracht wird und daß anschließend die Flächen bei einer zwischen 266 und 270° C liegenden Temperatur zusammengelötet werden.

In Betracht gezogene Druckschriften:  
Britische Patentschrift Nr. 878 481.